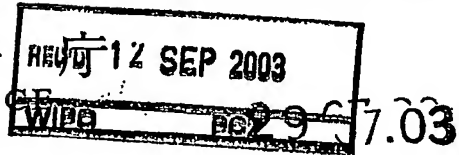


10/532473

PCT/JP 03/09574

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月13日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-329186  
[ST. 10/C]: [JP 2002-329186]

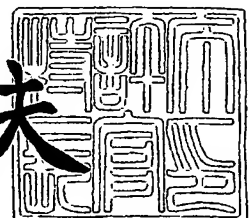
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3070459

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU141112A4

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B21K 1/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱  
                                マテリアルズ磯原工場内

    【氏名】 小田 国博

【特許出願人】

    【識別番号】 591007860

    【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

    【識別番号】 100093296

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小越 勇

    【電話番号】 0357771662

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 064194

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9907962

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Taスパッタリングターゲット及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶解鑄造したTaインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリングターゲットを製造する方法において、インゴット又はビレットを鍛造した後に1373K～1673Kの温度で再結晶焼鈍することを特徴とするTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項2】 鍛造と1373K～1673Kの温度での再結晶焼鈍を少なくとも2回繰返すことを特徴とする請求項1記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項3】 1373K～1673Kの温度での再結晶焼鈍に行う鍛造又は圧延後の再結晶化焼鈍を、再結晶開始温度～1373Kの間で行うことを特徴とする請求項1又は2記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項4】 最終圧延加工後、再結晶開始温度～1373Kの間で再結晶焼鈍し、さらにターゲット形状に仕上げ加工することを特徴とする請求項1～3のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項5】 圧延した後、結晶均質化焼鈍又は歪取り焼鈍を行うことを特徴とする請求項4に記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項6】 ターゲットの平均結晶粒径を80 $\mu$ m以下の微細結晶粒とすることを特徴とする請求項1～5のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項7】 ターゲットの平均結晶粒径を30～60 $\mu$ mの微細結晶粒とすることを特徴とする請求項1～5のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項8】 ターゲットの表面又は内部に筋状又は塊状の不均質なマクロ組織が存在しないことを特徴とする請求項1～7のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法及び同方法によって得られたTaスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、溶解鑄造したTaインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリングターゲットを製造する方法及びそれによって得られたTaスパッタリングターゲットに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、エレクトロニクス分野、耐食性材料や装飾の分野、触媒分野、切削・研磨材や耐摩耗性材料の製作等、多くの分野に金属やセラミックス材料等の被膜を形成するスパッタリングが使用されている。

スパッタリング法自体は上記の分野で、よく知られた方法であるが、最近では、特にエレクトロニクスの分野において、複雑な形状の被膜の形成や回路の形成に適合するTaスパッタリングターゲットが要求されている。

## 【0003】

一般に、このTaターゲットは、Ta原料を電子ビーム溶解・鑄造したインゴット又はビレットの熱間鍛造、焼鈍（熱処理）を繰り返し、さらに圧延及び仕上げ（機械、研磨等）加工してターゲットに加工されている。このような製造工程において、インゴット又はビレットの熱間鍛造は、鑄造組織を破壊し、気孔や偏析を拡散、消失させ、さらにこれを焼鈍することにより再結晶化し、組織の緻密化と強度を高めることができる。

## 【0004】

このようなターゲットの製造方法において、通常再結晶焼鈍は1173 K（900°C）程度の温度で実施されている。従来の製造方法の一例を次に示す。

まず、タンタル原料を電子ビーム溶解後、鑄造してインゴット又はビレットとし、次に冷間鍛造—1173 Kでの再結晶焼鈍—冷間鍛造—1173 Kでの再結晶焼鈍—冷間圧延—1173 Kでの再結晶焼鈍—仕上げ加工を行ってターゲット材とする。このTaターゲットの製造工程において、一般に溶解鑄造されたインゴット又はビレットは、50 mm以上の結晶粒径を有している。

インゴット又はビレットの熱間鍛造と再結晶焼鈍により、鑄造組織が破壊され

、おおむね均一かつ微細（ $100\mu\text{m}$ 以下の）結晶粒が得られるが、従来の鍛造と焼鈍による製造方法では、円盤上の中央部から周縁にかけて、皺（しわ）状あるいは筋状の模様が発生するという問題があった。

図2はターゲットの表面の概観を示す図であるが、数本から10数本の黒ずんだ模様が現われている。この部分の結晶粒の顕微鏡組織を図3に示す。結晶の粒径にそれほどの差異はないが、通常の組織の中に一部、皺状に集合した異相の結晶粒が観察された。

#### 【0005】

一般に、スパッタリングを実施する場合、ターゲットの結晶が細かくかつ均一であるほど均一な成膜が可能であり、アーキングやパーティクルの発生が少なく、安定した特性を持つ膜を得ることができる。

したがって、鍛造、圧延及びその後の焼鈍において発生する上記のようなターゲット中の不規則な結晶粒の存在は、スパッタレートを変化させるので、膜の均一性（ユニフォームティ）に影響を与え、またアーキングやパーティクルの発生を促し、スパッタ成膜の品質を低下させるという問題が発生する可能性がある。

また、歪みが残存する鍛造品をそのまま使用することは品質の低下を引き起こすので、極力避けなければならない。

以上から、従来の鍛造及び焼鈍では、Taスパッタリングターゲットに不規則な結晶粒が発生し、膜の性質を低下させるという問題があった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題を解決するために、鍛造工程及び熱処理工程を改良・工夫することにより、結晶粒径を微細かつ均一にし、特性に優れたTaスパッタリングターゲットを安定して製造できる方法を得ることを課題とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、

1. 溶解鑄造したTaインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリングターゲットを製造する方法において、インゴット又はビレットを

鍛造した後に1373 K～1673 Kの温度で再結晶焼鈍することを特徴とするTaスパッタリングターゲットの製造方法

2. 鍛造と1373 K～1673 Kの温度での再結晶焼鈍を少なくとも2回繰返すことを特徴とする上記1記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法

3. 1373 K～1673 Kの温度での再結晶焼鈍に行う鍛造又は圧延後の再結晶化焼鈍を、再結晶開始温度～1373 Kの間で行うことを特徴とする上記1又は2記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法

4. 最終圧延加工後、再結晶開始温度～1373 Kの間で再結晶焼鈍し、さらにターゲット形状に仕上げ加工することを特徴とする上記1～3のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法

5. 圧延した後、結晶均質化焼鈍又は歪取り焼鈍を行うことを特徴とする上記4に記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法

6. ターゲットの平均結晶粒径を80  $\mu$ m以下の微細結晶粒とすることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法

7. ターゲットの平均結晶粒径を30～60  $\mu$ mの微細結晶粒とすることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法

8. ターゲットの表面又は内部に筋状又は塊状の不均質なマクロ組織が存在しないことを特徴とする上記1～7のそれぞれに記載のTaスパッタリングターゲットの製造方法及び同方法によって得られたTaスパッタリングターゲットを提供する。

#### 【発明の実施の形態】

##### 【0008】

本発明のスパッタリングターゲットは、次のような工程によって製造する。その具体例を示すと、まずタンタル原料（通常、4N5N以上の高純度Taを使用する）を電子ビーム溶解等により溶解し、これを鑄造してインゴット又はビレットを作製する。次に、このインゴット又はビレットを冷間鍛造、圧延、焼鈍（熱処理）、仕上げ加工等の一連の加工を行う。

製造工程は従来技術とほぼ同様であるが、特に重要なことは、再結晶焼鈍（熱処理）を1373 K～1673 Kの温度で実施することである。

鍛造によって、鑄造組織を破壊し、気孔や偏析を拡散あるいは消失させることができ、さらにこれを焼鈍することにより再結晶化させ、この冷間鍛造と再結晶焼鈍により、組織の緻密化と強度を高めることができるが、特に再結晶焼鈍を 1373 K ~ 1673 K の高温で実施することにより、従来技術で発生した筋状の模様を完全に消失させることができた。

したがって、図1に示すターゲット表面の、結晶粒の顕微鏡組織のように、周辺の通常結晶組織の中に、皺状に集合した異相の結晶粒が観察されることはなく、均一なターゲット組織が得られた。

#### 【0009】

従来技術の製造工程で発生した、皺状に集合した異相の結晶粒の発生原因を調べてみると、熱間鍛造とその後の再結晶焼鈍を実施しても、インゴット又はビレット内の一次結晶粒（50 mm程度の）が残存し、1173 K（900° C）程度の再結晶温度では単に一次結晶粒の中に再結晶粒が発生しているように見える。

すなわち、鍛造によって一次結晶粒は押し潰され、殆ど消失するように見えるが、その後の1173 K程度の再結晶化温度では、一次結晶の破壊が完全ではなく、一部、一次結晶痕跡が残存すると考えられる。これはその後の鍛造と再結晶焼鈍でも消失することがなく、最終的に仕上げ加工した段階で、皺状に集合した異相の結晶粒となったものと考えられる。

#### 【0010】

以上から、鍛造によって鑄造組織を破壊するとともに、再結晶化を十分に行うことが必要であることが分かった。このため本発明において、溶解鑄造したTaインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等により加工する際、インゴット又はビレットを鍛造した後に1373 K ~ 1673 Kの温度で再結晶焼鈍するものである。

これによって、Taターゲットに皺状に集合した異相の結晶粒の発生を無くし、膜の均一性（ユニフォーミティ）を良好にし、またアーキングやパーティクルの発生を抑制し、スパッタ成膜の品質を向上させることが可能となった。

#### 【0011】

本発明の通常の製造工程としては、例えばタンタル原料（純度 4 N 5 以上）を電子ビーム溶解後、鑄造してインゴット又はビレットとし、次にこれを冷間鍛造—1373 K～1673 Kの温度での再結晶焼鈍—冷間鍛造—1373 K～1673 Kの温度での再結晶焼鈍—冷間鍛造—再結晶開始温度～1373 Kの間での再結晶焼鈍—冷間（熱間）圧延—再結晶開始温度～1373 Kの間での再結晶焼鈍での再結晶焼鈍—仕上げ加工を行ってターゲット材とする。

上記の加工プロセスにおいて、1373 K～1673 Kの温度での再結晶焼鈍は1回でも良いが、2回繰返すことによって前記皺状の欠陥を効果的に減少させることができる。1373 K未満の温度では、上記皺状の欠陥をなくすことが困難であり、また1673 Kを超えると異常粒成長が起こり、粒径不均一となるので1673 K以下とするのが望ましい。

#### 【0012】

上記1373 K～1673 Kの温度での再結晶焼鈍を行って上記皺状の欠陥を除去した後については、鍛造又は圧延後の再結晶化焼鈍を再結晶開始温度～1373 Kの間で行うことができる。

最終圧延加工後、再結晶開始温度～1373 Kの間で再結晶焼鈍し、これをターゲット形状に仕上げ加工（機械加工等）をすることができる。

以上の工程により、Taターゲットの皺状の欠陥を消失させ、かつ平均結晶粒径を80  $\mu$ m以下の微細結晶粒、さらには30～60  $\mu$ mの微細結晶粒を持つ均一性に優れたTaターゲットを得ることができる。

#### 【0013】

##### 【実施例及び比較例】

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

#### 【0014】

##### （実施例1）

純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200 mm、直径200 mm  $\phi$  のインゴット又はビレットとした。この場合の結

晶粒径は約 55 mm であった。次に、このインゴット又はビレットを室温で伸ばした後、1500 K の温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が 200  $\mu$ m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを再度室温で冷間こねくり鍛造し、再び 1480 K 温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が 100  $\mu$ m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを冷間こねくり鍛造と 1173 K の再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延と 1173 K での再結晶焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ 10 mm、直径 320 mm  $\phi$  のターゲット材とした。

以上の工程により、皺状の欠陥が無く、かつ平均結晶粒径 60  $\mu$ m の微細結晶粒を持つ均一性に優れた Ta ターゲットを得ることができた。また、この実施例 1 で得られた Ta ターゲットの顕微鏡写真は、図 1 と同様な結晶構造を持つものであった。

この Ta ターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好であり、8 インチウエハーで膜厚バラツキ 5 %、またアーキングやパーティクルの発生が無く、スパッタ成膜の品質を向上させることができた。

#### 【0015】

##### （実施例 2）

純度 99.997 % のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ 200 mm、直径 200 mm  $\phi$  のインゴット又はビレットとした。この場合の結晶粒径は約 50 mm であった。次に、このインゴット又はビレットを室温で冷間鍛伸した後、1500 K の温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が 200  $\mu$ m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを再度室温で冷間こねくり鍛造し、1173 K 温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が 80  $\mu$ m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを冷間こねくり鍛造と 1173 K の再結晶焼鈍を行い、次いで再度

冷間圧延と 1173 K での再結晶焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ 10 mm、直径 320 mm  $\phi$  のターゲット材とした。

以上の工程により、皺状の欠陥が無く、かつ平均結晶粒径 35  $\mu$  m の微細結晶粒を持つ均一性に優れた Ta ターゲットを得ることができた。実施例 2 で得られた Ta ターゲットの顕微鏡写真は、図 1 と同様な結晶構造を持つものであった。

この Ta ターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好であり、8 インチウエハーで膜厚バラツキ 5 %、またアーキングやパーティクルの発生が無く、スパッタ成膜の品質を向上させることができた。

#### 【0016】

##### （実施例 3）

純度 99.997 % のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ 200 mm、直径 300 mm  $\phi$  のインゴット又はビレットとした。この場合の結晶粒径は約 50 mm であった。次に、このインゴット又はビレットを室温で冷間鍛伸した後、1500 K の温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が 250  $\mu$  m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを再度室温で冷間こねくり鍛造し、1173 K 温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が 80  $\mu$  m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを冷間こねくり鍛造と 1173 K の再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延と 1173 K での再結晶焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ 10 mm、直径 320 mm  $\phi$  のターゲット材とした。

以上の工程により、皺状の欠陥が無く、かつ平均結晶粒径 50  $\mu$  m の微細結晶粒を持つ均一性に優れた Ta ターゲットを得ることができた。実施例 3 で得られた Ta ターゲットの顕微鏡写真は、図 1 と同様な結晶構造を持つものであった。

この Ta ターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好であり、8 インチウエハーで膜厚バラツキ 6 %、またアーキングやパーティクルの発生が無く、スパッタ成膜の品質を向上させるこ

とができた。

### 【0017】

#### (比較例1)

実施例1と同様の純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200mm、直径200mm $\phi$ のインゴット又はビレットとした。この場合の結晶粒径は約55mmであった。次に、このインゴット又はビレットを室温で冷間こねくり鍛造した後、1173Kの温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が180 $\mu$ mの組織を持つ厚さ100mm、直径100mm $\phi$ の材料が得られた。

次に、これを再度室温で冷間こねくり鍛造し、再び1173K温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80 $\mu$ mの組織を持つ厚さ100mm、直径100mm $\phi$ の材料が得られた。

次に、これを冷間圧延と1173Kでの再結晶焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ10mm、直径320mm $\phi$ のターゲット材とした。

以上の工程により得たTaターゲットの中心部から周辺部にかけて皺状の多数の痕跡が見られ、異相の結晶組織を持つTaターゲットとなった。また、この比較例1で得られたTaターゲットの顕微鏡写真は、図3と同様な結晶構造を持つものであった。

このTaターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、膜の均一性(ユニフォーミティ)が悪く、8インチウエハーで膜厚バラツキ10%、またアーキングやパーティクルの発生があり、スパッタ成膜の品質を低下させる原因となった。

### 【0018】

#### 【発明の効果】

本発明は、Taスパッタリングターゲットの製造方法において、材料インゴット又はビレットの鍛造、再結晶焼鈍、圧延加工等を行って結晶粒を調整するとともに、ターゲット中に皺状に集合した異相の結晶粒の発生を無くし、また膜の均一性(ユニフォーミティ)を良好にすると共に、アーキングやパーティクルの発生を抑制し、スパッタ成膜の品質を向上させることができるという優れた効果を

有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の鍛造及び再結晶焼鈍を施して得た T a ターゲットの顕微鏡組織写真を示す。

【図 2】

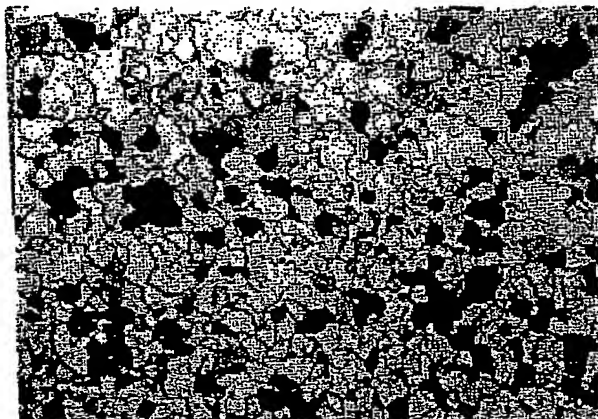
従来の鍛造及び再結晶焼鈍を施して得た T a ターゲットの概観組織写真を示す。

【図 3】

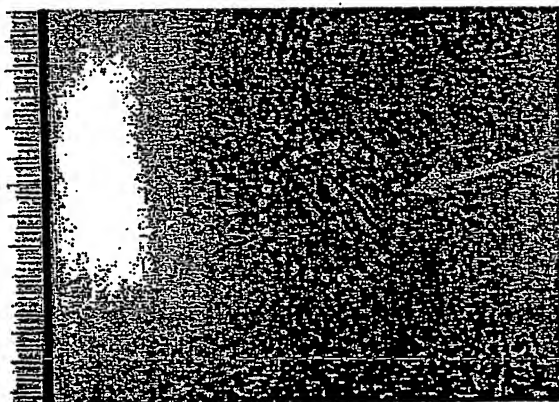
従来の鍛造及び再結晶焼鈍を施して得た T a ターゲットの顕微鏡組織写真を示す。

【書類名】 図面

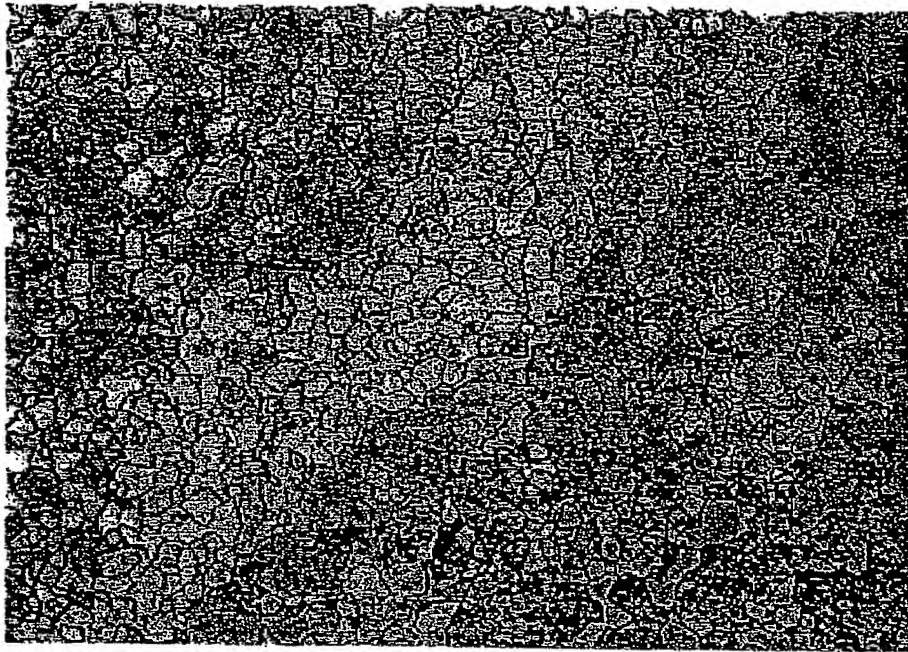
【図 1】



【図 2】



【図3】



200μm

【書類名】 要約書

【要約書】

【課題】 鍛造工程及び熱処理工程を改良・工夫することにより、結晶粒径を微細かつ均一にし、特性に優れたTaスパッタリングターゲットを安定して製造できる方法を得ることを課題とする。

【解決手段】 溶解鑄造したTaインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリングターゲットを製造する方法において、インゴット又はビレットを鍛造した後に1373K～1673Kの温度で再結晶焼鈍することを特徴とするTaスパッタリングターゲットの製造方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-329186
受付番号	50201712452
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成14年11月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 0 7 8 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**